

539, 789

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/056900 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 12/42**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014454

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 61 804.6 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): AMI - AGROLINZ MELAMINE INTERNATIONAL GMBH [AT/AT]; St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFEIFFER, Steffen [DE/AT]; Beuttlertweg 55, A-4030 Linz (AT). RÄTZSCH, Manfred [DE/AT]; Langbauernweg 4, A-4073 Wilhering (AT). BUCKA, Hartmut [DE/AT]; Eggendorf 125, A-4622 Eggendorf (AT). TAPPEINER, Günter [IT/IT]; Via delle Palme No. 3, I-20025 Lenano (MI) (IT).

(74) Anwalt: GROSS, Felix; Maikowski &amp; Ninnemann, Postfach 15 09 20, 10671 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DIRECT SYNTHESIS METHOD FOR THE PRODUCTION OF ETHERIFIED MELAMINE RESIN CONDENSATES, MELAMINE RESIN CONDENSATES, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: DIREKTSYNTHESEVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VERETHERTEN MELAMINHARZKONDENSATEN, MELAMINHARZKONDENSATE UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a direct synthesis method for producing etherified melamine resin condensates having average molar masses of 500 to 50,000. Said method is characterized by the fact that a) an etherified melamine resin precondensate is produced in an alcoholic solution in a first reaction step; b) the etherified melamine resin precondensate is concentrated in an alcoholic solution in at least one condensation step, C<sub>4</sub> to C<sub>18</sub> alcohols, diols of type HO-R-OH, and/or tetravalent alcohols that are based on erythritol being added to the melamine resin precondensate during and/or following the concentration process; c) the concentrated melamine resin precondensate is reacted by means of a mixer, especially a kneader, in a second reaction step. The inventive method allows melamine resin condensates having average molar masses of 500 to 50,000 to be produced, said melamine resin condensates being free of hydroxymethyleneamino groups that are bonded to the triazine rings and -NH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- groups which link the triazine rings.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Direktsyntheseverfahren zur Herstellung von verethereten Melaminharz kondensaten mit mittleren Molmassen von 500 bis 50000, dadurch gekennzeichnet, dass a) im ersten Reaktionsschritt ein veretheretes Melaminharzvorkondensat in alkoholischer Lösung hergestellt wird, b) das veretherete Melaminharzvorkondensat in alkoholischer Lösung in mindestens einem Verdampfungsschritt aufkonzentriert wird, wobei dem Melaminharzvorkondensat vor, während und/oder nach dem Aufkonzentrieren C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole, Diole vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit zugesetzt werden, c) in einem zweiten Reaktionsschritt das aufkonzentrierte Melaminharzvorkondensat mit einem Mischer, insbesondere einem Kneiter umgesetzt wird. Damit können Melaminharz kondensate mit mittleren Molmassen von 500 bis 50000 hergestellt werden, wobei die Melaminharz kondensate frei von an den Triazinringe gebundenen Hydroxymethylenaminogruppen und die Triazinringe verknüpfenden -NH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- Gruppen sind.

WO 2004/056900 A1

## Beschreibung

Direktsyntheseverfahren zur Herstellung von veretherten  
Melaminharzkondensaten, Melaminharzkondensate und deren

## 5 Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Direktsyntheseverfahren für  
veretherte Melaminharzkondensate nach dem Oberbegriff des An-  
spruchs 1, eine Verwendung der Melaminharzkondensate nach  
10 Anspruch 23 und Melaminharzkondensate nach Anspruch 24.

Direktsyntheseverfahren zur Herstellung von veretherten  
Melaminharzkondensaten sind bekannt.

Nach DE-OS 25 16 349 und der US-A 4,425,466 lassen sich  
15 veretherte Methylolaminotriazine durch Umsetzung von  
Aminotriazinen mit Formaldehyd und Alkoholen in Gegenwart von  
starken organischen Säuren bei 80 bis 130°C herstellen. Der  
Einsatz von Ionenaustauschern bei der Direktherstellung  
veretherter Formaldehydharze wird in der BE-A 623 888  
20 beschrieben. Der Nachteil bei diesen bekannten Verfahren  
besteht darin, dass sich nach diesen Verfahren keine  
höherkondensierten Melaminharzether herstellen lassen und die  
gebildeten Melaminharzether noch an die Triazinringe der  
Melaminharzkondensate gebundene Hydroxymethylenaminogruppen  
25 und Triazinringe verknüpfende -NH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- Gruppen  
enthalten, was bei der Aushärtung zur Abspaltung von  
Formaldehyd und Bildung von Mikrorissen in den Formstoffen  
und Beschichtungen führt.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Direktsyntheseverfahren  
30 zur Herstellung von veretherten Melaminharzkondensaten zu  
schaffen, wobei die Melaminharzkondensate mittlere Molmassen  
von 500 bis 50000 aufweisen und die Melaminharzkondensate  
frei von an den Triazinringe gebundenen  
Hydroxymethylenaminogruppen und die Triazinringe  
35 verknüpfenden -NH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- -Gruppen sind.

Die Aufgabe wird durch ein Direktsyntheseverfahren gelöst, bei dem

- a) in einem ersten Reaktionsschritt ein verethertes  
5 Melaminharzvorkondensat in alkoholischer Lösung hergestellt wird,
- b) das veretherte Melaminharzvorkondensat in alkoholischer Lösung in mindestens einem Verdampfungsschritt aufkonzentriert wird, wobei dem Melaminharzvorkondensat vor,  
10 während und/oder nach dem Aufkonzentrieren  $C_4$ - $C_{18}$  -Alkohole, Diole vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit zugesetzt werden,
- c) in einem zweiten Reaktionsschritt das aufkonzentrierte Melaminharzvorkondensat in einem Mischer, insbesondere einem  
15 Kneeter umgesetzt wird.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das veretherte Melaminharzkondensat nach dem zweiten Reaktionsschritt ausgetragen und granuliert.

20

Mit Vorteil wird im ersten Reaktionsschritt Methanol als Alkohol verwendet. Es gibt vorteilhafterweise zwei Möglichkeiten, die Methylierung und die Veretherung durchzuführen.

25

Einmal werden die Methylierung und die Veretherung hintereinander ausgeführt, zum anderen werden die Methylierung und die Veretherung gleichzeitig ausgeführt.

- 30 Bei der ersten Möglichkeit wird z.B. das Melamin durch Zugabe einer Formaldehydkomponente, wie beispielsweise Formaldehyd oder eine Mischung aus Formaldehyd und Methanol, bei einem bevorzugten pH-Wert von etwa 7 bis 9 zuerst methyliert und das so erhaltene Methylolmelamin anschließend unter sauren

Bedingungen mit einem Alkohol, bevorzugt Methanol, verethert. Die Veretherung findet dabei bevorzugt bei Temperaturen zwischen 70 und 160°C, Drücken zwischen 1,3 bis 20 bar und einem bevorzugten pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5 statt. Die Reaktionszeit kann zwischen wenigen Sekunden bis 1 Stunde variiert werden, typischerweise beträgt sie 5 bis 40 Minuten. Damit ist kontinuierliche und / oder diskontinuierliche Fahrweise möglich.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass im ersten Reaktionsschritt die Methylierung und die Veretherung gleichzeitig stattfinden. Der für die Veretherung eingesetzte Alkohol ist z.B. Methanol. Dabei wird z.B. durch Eintragen von Melamin in Methanol oder Mischungen aus 5 bis 95 Massen-% Methanol und 95 bis 5 Massen-% C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffen bei einer Temperatur zwischen 30 und 95°C eine 10 bis 60 Massen-% Melamin enthaltende Dispersion hergestellt. Nach Einstellung eines pH-Wertes von 5,5 bis 6,5 wird als eine Formaldehydkomponente eine wässrige Formaldehydlösung mit einer Formaldehydkonzentration von 35 bis 55 Massen-% und / oder p-Formaldehyd zudosiert. Die Formaldehydlösung kann bis zu 15 Massen-% Methanol enthalten. Das Reaktionsgemisch wird bei einer Reaktionstemperatur zwischen 70°C und 110°C, einem Druck zwischen 1,3 und 5 bar und einer Reaktionszeit von 5 bis 40 Minuten zu veretherten Melaminvorkondensaten umgesetzt. Die so erhaltene alkoholische Lösung des veretherten Melaminharzvorkondensates wird auf 40 bis 60 °C abgekühlt.

Vorteilhafterweise liegt das Molverhältnis Melamin / Formaldehyd zwischen 1: 2 und 1:4. Das Molverhältnis Melamin / Methanol liegt vorteilhafterweise zwischen 1:10 und 1:20. Diese Molverhältnisse gelten für beide Möglichkeiten der Durchführung des ersten Reaktionsschrittes.

35

Besonders geeignete C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe zur Dispergierung von Melamin in Mischungen aus 5 bis 95 Massen-%

Methanol und 95 bis 5 Massen-% C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe im ersten Reaktionsschritt sind: Isobutan, Pentan, Heptan und / oder Isooktan.

- 5 Im ersten Reaktionsschritt einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist als Formaldehydkomponente eine Mischung aus 35 Massen-% Formaldehyd, 15 Massen-% Methanol und 50 Massen-% Wasser eingesetzt. Alternativ kann im ersten Reaktionsschritt auch eine Mischung aus 50 Massen-%  
10 Formaldehyd und 50 Massen-% Wasser eingesetzt werden.

Als Formaldehydkomponente kann im ersten Reaktionsschritt auch Paraformaldehyd eingesetzt werden.

- 15 Die im ersten Reaktionsschritt bevorzugte Reaktionstemperatur liegt im Bereich zwischen 70°C und 160°C, besonders bevorzugt zwischen 95 bis 100°C.

- Eine bevorzugte Ausführungsform des ersten Reaktionsschritts besteht darin, dass die Reaktion in Gegenwart von sauren oder  
20 in Gegenwart eines Gemisches aus sauren und basischen Ionenaustauschern erfolgt. Geeignete Ionenaustauscher sind beispielsweise Ionenaustauscher auf Basis von chlormethylierten und mit Trimethylolamin aminierten Styren-Divinylobenzen-Copolymeren oder auf Basis von sulfonierten  
25 Styren-Divinylobenzen-Copolymeren.

Die im ersten Reaktionsschritt erhaltene alkoholische, bevorzugt methanolische Melaminharzvorkondensat-Lösung wird anschließend mindestens einem Verdampfungsschritt unterzogen und dabei aufkonzentriert.

30

- Bevorzugt werden zwei Verdampfungsschritte durchgeführt. Beispielsweise wird das veretherte Melaminharzvorkondensat nach Einstellung eines pH-Wertes von weniger als 10 in einer ersten Verdampferstufe zur Abtrennung des Wasser-Methanol-Gemischs bei Temperaturen zwischen 60 und 100°C und bei  
35

einem Druck zwischen 0,2 und 1 bar bis zu einem Feststoffanteil an verethertem Melaminharzvorkondensat von 65 Massen-% bis 85 Massen-% eingeengt und in einer zweiten Verdampferstufe zur Erzielung eines Feststoffanteils an verethertem Melaminharzvorkondensat von 95 bis 99 Massen-% bei 60 bis 120°C und 0,1 bis 1 bar eingeengt.

Vor und / oder während des Aufkonzentrierens, das heisst vor der ersten und / oder vor der zweiten Verdampferstufe und/oder nach dem Aufkonzentrieren, das heisst vor dem zweiten Reaktionsschritt können dem Melaminharzvorkondensat C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> - Alkohole, Dirole vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit zugesetzt werden. Dabei betragen die Molmassen der Dirole bevorzugt 62 bis 20000.

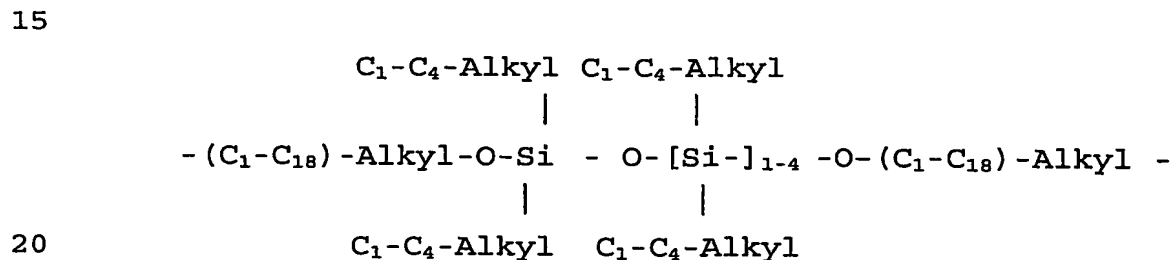
Vor und / oder während des Aufkonzentrierens, das heisst vor der ersten und / oder vor der zweiten Verdampferstufe und/oder nach dem Aufkonzentrieren, das heisst vor dem zweiten Reaktionsschritt können dem Melaminharzvorkondensat in Alkoholen oder Wasser gelöste Säuren und/oder Säureanhydride zugegeben werden.

Das Verhältnis der Ethergruppen des Melaminvorkondensates / Hydroxygruppen der zugesetzten C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> Alkohole und/oder Dirole kann z.B. zwischen 1:0,5 und 1:0,1 liegen. Beispiele für geeignete C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> Alkohole sind Butanol, Ethylhexylalkohol, Dodecylalkohol und Stearylalkohol.

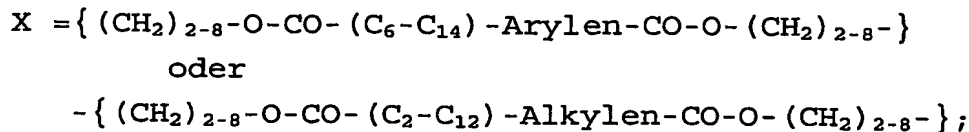
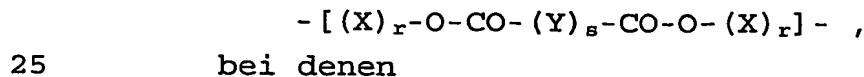
Die zugesetzten Diöle sind bevorzugt Diöle, bei denen der Substituent R eine der folgenden Strukturen aufweist:

- $C_2-C_{18}$ -Alkylen,  
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-(C_2-C_{12})-Alkylen-O-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  
 5  $-CH(CH_3)-CH_2-O-(C_2-C_{12})-Arylen-O-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  
 $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO-)_x-(CH_2-CHR)_y-$   
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-$ ,  
 $-[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-$ ,  
 $-[-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_n-$ ,  
 10  $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_6-C_{14})-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-$ ,  
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_2-C_{12})-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-$ ,  
 wobei  $n = 1$  bis 200;

-Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

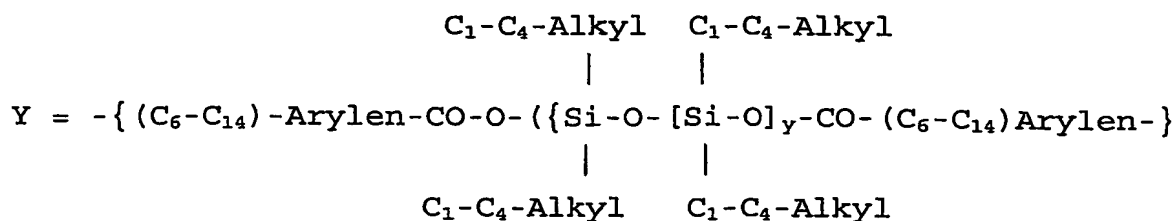


-Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs

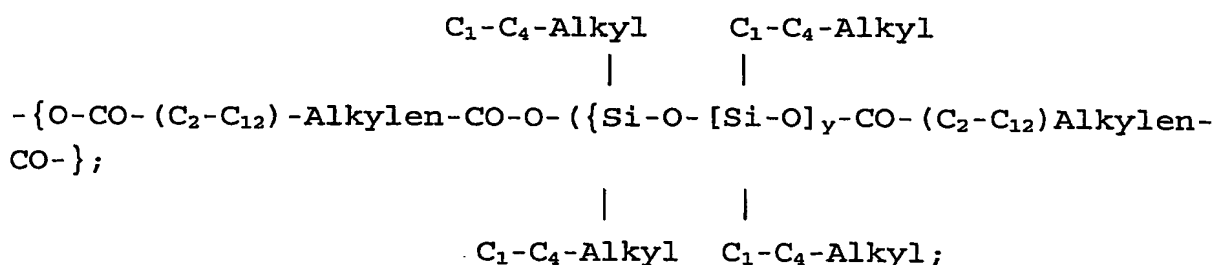


30

35

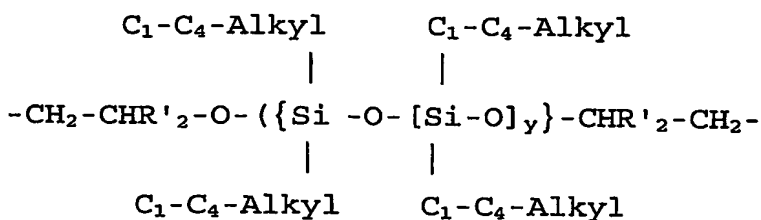


oder



wobei  $r = 1$  bis 70;  $s = 1$  bis 70 und  $y = 3$  bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei  $\text{R}'_2 = \text{H}$ ;  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  und  $y = 3$  bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di- $(\text{C}_2\text{-C}_4)$ alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und  $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ

-  $(\text{C}_2\text{-C}_8)$ Alkylen-O- $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ -Arylen-O- $(\text{C}_2\text{-C}_8)$ -Alkylen-Sequenzen; bedeuten.



Beispiele für Diöle vom Typ HO-R<sub>1</sub>-OH, wobei R<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen bedeuten, sind Ethylenglykol, Butandiol, Oktandiol, Dodekandiol und Oktadekandiol.

Beispiele für Diöle vom Typ HO-R<sub>2</sub>-OH, wobei

- 5 R<sub>2</sub> = -[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>- und n = 1-200 ist, sind Polyethylenglykole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diöle vom Typ HO-R<sub>3</sub>-OH, wobei

R<sub>3</sub> = -[CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>- und n = 1-200 ist, sind Polypropylenglykole mit Molmassen von 500 bis 5000.

- 10 Beispiele für Diöle vom Typ HO-R<sub>4</sub>-OH, wobei

R<sub>4</sub> = -[-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-]<sub>n</sub>- und n = 1-200 ist, sind Polytetrahydrofurane mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diöle vom Typ HO-R<sub>5</sub>-OH, wobei

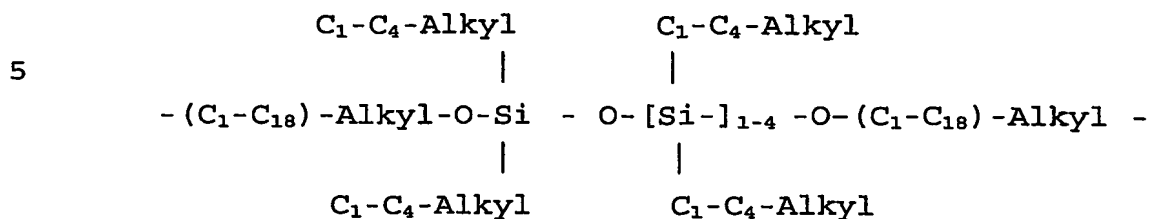
- 15 R<sub>5</sub> = -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Arylen-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]<sub>n</sub>- und n = 1-200 ist, sind Ester und Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren, wie Terephthalsaure, Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure und Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol und/oder Hexandiol. Als Ester  
20 wird Bis(hydroxyethyl)terephthalat bevorzugt.

Beispiele für Diöle vom Typ HO-R<sub>6</sub>-OH, wobei

- R<sub>6</sub> = -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylen-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]<sub>n</sub> und n = 1-200 ist, sind Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren  
25 wie Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigter Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol und/oder Hexandiol.

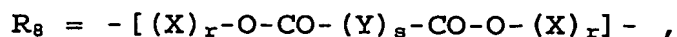
Beispiele für Dirole vom Typ HO-R<sub>7</sub>-OH, wobei

R<sub>7</sub> = Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

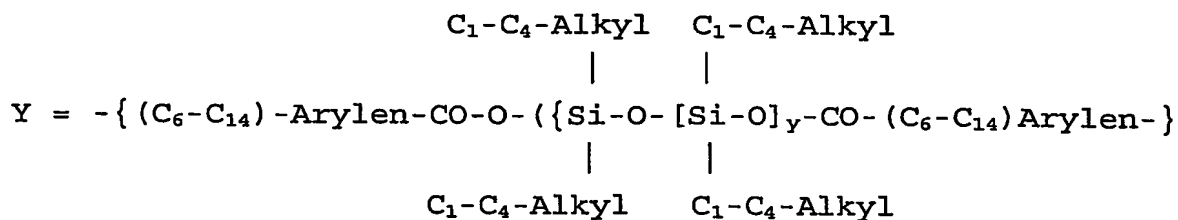
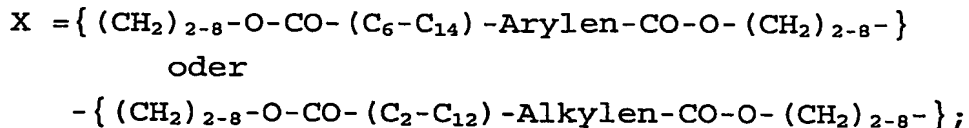


bedeuteten, sind 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(hydroxyoktyl)tetraethyldisiloxan.

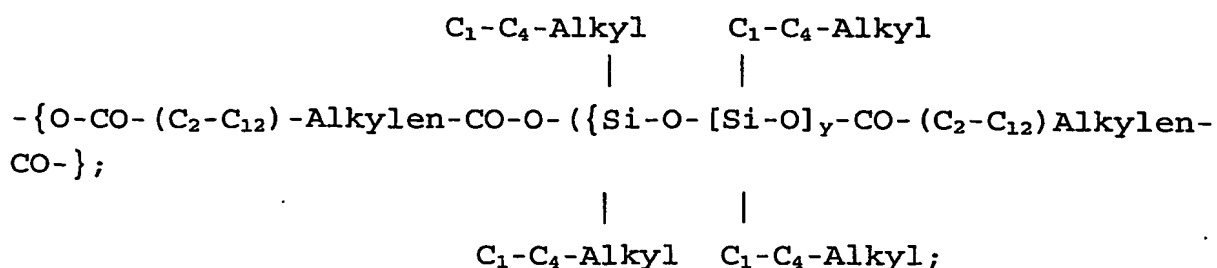
Beispiele für Polyestersequenzen mit Siloxangruppen enthaltende Dirole vom Typ HO-R<sub>8</sub>-OH, wobei



bei denen

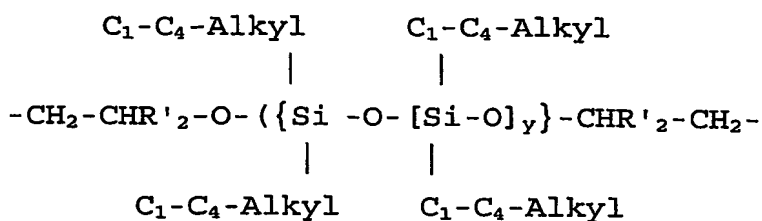


oder



wobei  $r = 1$  bis 70;  $s = 1$  bis 70 und  $y = 3$  bis 50 bedeuten, sind Hydroxylendgruppen enthaltende Polyester auf Basis aromatischer  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylen-dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure, aliphatische  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylendicarbonsäuren wie Adipinsäure, Maleinsäure oder Pimelinsäure. Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol oder Hexandiol und Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan.

Beispiele für Siloxangruppen enthaltende Polyetherdiole  $\text{HO-R}_9\text{-OH}$ , bei denen  $\text{R}_9$  Polyethersequenzen des Typs



wobei  $\text{R}'_2 = \text{H}$ ;  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  und  $y = 3$  bis 50 bedeuten; sind Polyetherdiole auf Basis von Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan und Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Diole auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-bis(hydroxy-( $\text{C}_2\text{-C}_4$ )-alkylenamino)-1,3,5-triazin

sind Dirole auf Basis Melamin und Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Phenoletherdirole auf Basis zweiwertiger Phenole und C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> Diolen vom Typ

- 5 Bis(hydroxy-(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>) - Alkylen-O-) (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-Arylen sind Ethylenoxidaddukte oder Propylenoxid-addukte an Diphenylolpropan.

10 Neben Diolen als mehrwertige Alkohole können beim Direktsyntheseverfahren ebenfalls dreiwertige Alkohole wie Glycerin oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit oder deren Mischungen mit zweiwertigen Alkoholen eingesetzt werden.

15 Erfolgt der Zusatz von C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholen und/oder Diolen vom Typ HO-R-OH vor der ersten Verdampferstufe und/oder vor der zweiten Verdampferstufe, so werden zur Homogenisierung der Komponenten vor den Verdampferstufen Mischstrecken installiert.

20 In einem zweiten Reaktionsschritt wird das mit Alkoholen und/oder Diolen versetzte Melaminharzvorkondensat in einem Kneter umgesetzt. Bevorzugt handelt es sich dabei um einen kontinuierlichen Kneter. Die Reaktionszeit im Kneter beträgt etwa 2 bis 12 min, die Reaktionstemperatur beträgt etwa 180 bis 250°C. Im Kneter erfolgt die Entfernung nicht umgesetzter  
25 Reaktanden unter Entgasung, das veretherte Melaminharzkondensat wird anschließend bevorzugt ausgetragen und granuliert.

30 Dabei ist es möglich, in den kontinuierlichen Kneter zusätzlich bis zu 75 Massen-% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere,

modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere,  
Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder  
Polyurethane, sowie bis zu 2 Massen-%, jeweils bezogen auf  
die veretherten Melaminharzkondensate, Stabilisatoren, UV-  
5 Absorber und/oder Hilfsstoffe zuzugeben.

Als kontinuierliche Knetter können im zweiten Reaktionsschritt  
Doppelschneckenextruder eingesetzt werden, die sowohl nach  
der Einzugszone als auch nach der Reaktionszone  
10 Entgasungszonen besitzen. Solche Doppelschneckenextruder  
können ein Verhältnis L/D = 32-48 mit gleichläufiger  
Schneckenanordnung aufweisen.

Grundsätzlich sind als Knetter auch andere, sich mindestens  
15 teilweise selbst reinigende, kontinuierlich arbeitende, für  
die Verarbeitung hochviskoser Medien geeignete Maschinen mit  
Vakuumentgasung verwendbar (z.B. Buss co Knetter,  
Einschneckenextruder, Extruder in Kaskadenanordnung, Ein-  
oder Zweiwellenknetmaschinen des Typs LIST ORP; CRP,  
20 Discotherm etc.).

Zur Abtrennung von Inhomogenitäten kann die Schmelze mit  
einer Zahnradschnecke in einen Schmelzefilter gefördert werden.  
Die Überführung der Schmelze in Granulatpartikel kann in  
25 Granulatoren oder in Pastillierungsanlagen durch Dosierung  
der Schmelze über eine Aufgabevorrichtung auf ein  
kontinuierliches Stahlband und Kühlung und Verfestigung der  
abgelegten Pastillen erfolgen.

Beispiele für geeignete Füllstoffe, die beim  
30 Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter  
dosiert werden können, sind:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , Bariumsulfat,  
Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl,  
Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Gesteinsmehl,  
Holzmehl, Cellulosepulver und/oder Schalen- und Kernmehle,  
35 wie Erdnussschalenmehl oder Olivenkernmehl. Bevorzugt werden  
als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit,  
Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit,

Kanemit, Revdit, Grumantit, Ilerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/ oder synthetische Smectite.

- 5 Beispiele für geeignete Verstärkungsfasern, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellulosefasern wie Flachs, Jute, Kenaf und  
10 Holzfasern, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyestern und/oder Polyamiden.

- Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere,  
15 die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacryl-Acrylsäure-Copolymere, Ethylen-Hydroxy-ethylacrylat-Copolymere oder Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Copolymere.

- 20 Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Olefin-Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Vinylaromaten.

- 25 Beispiele für die C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Olefin-Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthalten sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1, Methylethyl-penten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1,  
30 Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

- Beispiele für die C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Vinylaromaten-Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Styren,  $\alpha$ -Methylstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-  
35 Methylstyren und Vinylbiphenyl.

Beispiele für modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Besonders geeignet sind modifizierte Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Olefinen bzw. C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Monoalkylaminen, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-aromatischen Monoaminen, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis der Anhydridgruppen am Copolymeren zu Ammoniak, Aminogruppen C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Monoalkylamine, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-aromatische Monoamine, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind Copolymere auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren, wie Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacrylsäure, Hydroxybutylmethacrylat oder Glycidylmethacrylat und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren, wie Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat und/oder C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymere auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide. die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter

dosiert werden können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6 , Polyamid-11 , Polyamid-12, Polyaminoamide aus Polycarbonsäuren und Polyalkylenaminen sowie die entsprechenden methoxylierten Polyamide.

5

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure,

- 10 Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol. Neopentylglykol und/oder Hexandiol. Bevorzugt werden
- 15 Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyurethane, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind unvernetzte Polyurethane auf Basis von Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat,

20 Butandiisocyanat und/oder Hexandiisocyanat als Diisocyanatkomponenten und Butandiol, Hexandiol und/oder Polyalkylenglykole als Diolkomponenten mit Molmassen von 200 bis 30000.

- 25 Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind Piperidinderivate, Benzophenonderivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate und/oder Benzofuranonderivate.

- 30 Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind latente Härter wie Ammoniumsulfat und/oder Ammoniumchlorid und/oder Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.



Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Direktsyntheseverfahrens besteht darin, dass die Molmasse der veretherten Melaminharzkondensate durch den Zusatz von C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholen und/oder Diolen vom Typ HO-R-OH gezielt geregelt werden kann. Ohne Zusatz von C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholen und/oder Diolen vom Typ HO-R-OH erfolgt die Molmassenvergrößerung in den veretherten Melaminharzkondensaten über die darin enthaltenen Azomethingruppen unkontrolliert. Die Reglerfunktion der zugesetzten C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>- Alkohole und/oder Diole vom Typ HO-R-OH besteht darin, dass deren Hydroxygruppen die in den veretherten Melaminharzkondensaten enthaltenen Azomethingruppen desaktivieren. Werden Diole zugesetzt, so erfolgt die Desaktivierung unter gleichzeitiger Verknüpfung von zwei Melaminharz-Clustern.

- 15 Die erfindungsgemäß hergestellten veretherten Melaminharzkondensate haben mittlere Molmassen von 500 bis 50000.

- 20 Bevorzugt sind die erfindungsgemäß hergestellten veretherten Melaminharzkondensate Mischungen mit mittleren Molmassen von 500 bis 2500, besonders bevorzugt von 800 bis 1500 aus Tris(methoxymethylamino)triazin und dessen höhermolekularen Oligomeren.

- 25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate sind bevorzugt zur Schmelzverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen und Schaumstoffen oder zur Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als Adhesiv, 30 Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern, geeignet.

Der besondere Vorteil der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate mit mittleren Molmassen von 500 bis 50000 besteht darin, dass sie auf Grund

der höheren Schmelzviskosität gegenüber üblichen Triazinderivatvorkondensaten wie Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten nach Schmelzeverarbeitungsverfahren wie Thermoplaste verarbeitet werden können und Härte und

5 Flexibilität der daraus hergestellten Erzeugnisse in einem breiten Eigenschaftsbereich einstellbar sind.

Der Anteil an flüchtigen Spaltprodukten während der Aushärtung der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate während der Ausformung der

10 Schmelze zum Erzeugnis ist gegenüber üblichen Formmassen auf Basis von niedrigmolekularen Aminoplast-Vorkondensaten drastisch reduziert. Dadurch lassen sich aus den veretherten Melaminharzkondensaten bei kurzen Taktzeiten rissfreie Erzeugnisse herstellen.

15 Bevorzugte Einsatzgebiete der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate sind Schmelzkleber sowie die Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern und Schaumstoffen.

20 Die nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate, insofern sie keine Füllstoffe oder weitere reaktive Polymere enthalten, sind in polaren Lösungsmitteln vom Typ C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkohole, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid in Konzentrationen bis

25 60 Massen-% löslich. Die Lösungen oder Dispersionen sind als Adhesiv, Imprägniermittel, Lackharz- oder Laminierharzrezeptur oder zur Herstellung von Schäumen, Mikroapseln oder Fasern geeignet. Die Vorteile der Lösungen bzw. Dispersionen der nach dem Direktsyntheseverfahren

30 hergestellten veretherten Melaminharzkondensate gegenüber üblichen Triazinharz-Vorkondensaten bestehen in der höheren Viskosität und den daraus resultierenden besseren Verlaufseigenschaften oder höheren Festigkeiten nicht

ausgehärteter Zwischenprodukte bei der Faser- oder  
Schaumherstellung.

Mit Vorteil sind die Melaminharzkondensate frei von an die  
Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundenen  
5 Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfenden  
-NH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- -Gruppen.

Die Aufgabe wird auch durch Melaminharzerzeugnisse gelöst,  
die unter Verwendung der nach dem Direktsyntheseverfahren  
hergestellten veretherten Melaminharzkondensate hergestellt  
10 werden.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert.

#### Beispiel 1

In einem Rührautoklaven wird durch Eintragen von 12,0 kg  
Melamin in 42,6 kg Methanol bei 95°C eine Melamindispersion  
15 hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 6 in  
den Rührautoklav als Formaldehydkomponente eine Mischung aus  
10 kg Formaldehyd, 2,7 kg Methanol und 16,6 kg Wasser, die  
auf 90°C vortemperiert ist, unter Druck dosiert, und das  
Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C und  
20 einer Reaktionszeit von 5 min umgesetzt.

Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10  
Natronlauge ein pH-Wert von 9 eingestellt, und das im Wasser-  
Methanol-Gemisch gelöste veretherte Melaminharzvorkondensat  
25 wird nach Zugabe von 21,0 kg Butanol in einen ersten  
Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten  
Melaminharzvorkondensats bei 80°C zu einer hochkonzentrierten  
Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 75 Massen-%  
und einen Gehalt an Butanol von 10 Massen-% besitzt,  
30 eingeeengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einen zweiten Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeengt, die einen Feststoffanteil von 95 Massen-% und einen Gehalt an Butanol  
5 von 5 Massen-% besitzt.

Die sirupöse Schmelze wird in den Einzugstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 (Leistritz) mit Vakuumentgasung nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag, Temperaturprofil  
10 220°C/220°C/220°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/190°C/  
150°C, Extruderdrehzahl 150 min<sup>-1</sup>. dosiert, und nach einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 3,2 min, werden flüchtige Anteile mit 100 mbar entgast und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

15 Das veretherte Melaminharzkondensat besitzt ein Molmassen-Gewichtsmittel (GPC) von 800 und einen Anteil an Butoxygruppen von 4,1 Massen-%. An die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundene Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfende -NH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- -Gruppen sind  
20 im IR-Spektrum nicht nachweisbar.

### Beispiel 2

In einem Rührautoklav wird durch Eintragen von 12,0 kg Melamin in 42,6 kg Methanol bei 95°C eine Melamindispersion  
25 hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 6,1 in den Rührautoklav als Formaldehydkomponente eine Mischung aus 8,6 kg Formaldehyd und 8,6 kg Wasser, die auf 92°C vortemperiert ist, unter Druck dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C und  
30 einer Reaktionszeit von 6 min umgesetzt. Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10 Natronlauge ein pH-Wert von 9,2 eingestellt und das im Wasser-Methanol-Gemisch gelöste

veretherte Melaminharzvorkondensat wird in einen ersten Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzvorkondensats bei 80°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 78 Massen-%  
5 besitzt, eingengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einer Mischstrecke mit 0,8 kg Simulsol BPLE (Oligoethylenglykoether von Bisphenol A) gemischt, in einen zweiten Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer  
10 sirupösen Schmelze eingengt, die einen Feststoffanteil von 98 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 2 Massen-% besitzt.

Die sirupöse Schmelze wird in den Einzugstrichter eines  
15 Laborextruders GL 27 D44 (Leistritz) mit Vakuumentgasungszonen nach der Einzugszone sowie nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag, Temperaturprofil 220°C/220°C/220°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/190°C/150°C, Extruderdrehzahl 150 min<sup>-1</sup>, dosiert, das  
20 Reaktionsgemisch mit 150 mbar entgast, und nach einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 3,2 min werden die flüchtigen Anteile mit 100 mbar entgast und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

Das veretherte Melaminharzkondensat besitzt ein Molmassen-  
25 Gewichtsmittel (GPC) von 10000. An die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundene Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfende -NH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- -Gruppen sind im IR-Spektrum nicht nachweisbar.

Beispiel 3

In einem Rührautoklaven wird durch Eintragen von 12,0 kg Melamin in 42,6 kg Methanol bei 95°C eine Melamindispersion hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 5,9 in den Rührautoklav als Formaldehydkomponente eine Mischung aus 8,6 kg Formaldehyd, 3,5 kg Methanol und 9,9 kg Wasser, die auf 90°C vortemperierte ist, unter Druck dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C und einer Reaktionszeit von 10 min umgesetzt.

Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10 Natronlauge ein pH-Wert von 9 eingestellt, und das im Wasser-Methanol-Gemisch gelöste veretherte Melaminharzvorkondensat wird nach Zugabe von 21,0 kg Butanol in einen ersten Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzvorkondensats bei 82°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 76 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 8 Massen-% besitzt, eingengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einen zweiten Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingengt, die einen Feststoffanteil von 96 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 4,5 Massen-% besitzt.

Die sirupöse Schmelze wird in einer Mischstrecke mit 5,0 kg Polyethylenglykol (Molmasse 800) gemischt in den Einzugsstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 mit Vakuumentgasungszonen nach der Einzugszone sowie nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag, Temperaturprofil 220°C/220°C/220°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/190°C/150°C, Extruderdrehzahl 150 min<sup>-1</sup>, dosiert, das

Reaktionsgemisch mit 150 mbar entgast, und nach einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 3,1 min werden die flüchtigen Anteile mit 100 mbar entgast und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

5

Das veretherte Melaminharzkondensat besitzt ein Molmassen-Gewichtsmittel (GPC) von 20000 und einen Anteil an Butoxygruppen von weniger als 0,5 Massen-%. An die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundene

10 Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfende -NH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- -Gruppen sind im IR-Spektrum nicht nachweisbar.

#### Beispiel 4

In einem 10 l Rührautoklav wird durch Eintragen von 1,0 kg  
15 Melamin in 3,6 kg Methanol bei 98°C eine Melamindispersion hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 6 in den Rührautoklav als Formaldehydkomponente 0,84 kg p-Formaldehyd dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C bis zum Erreichen einer klaren  
20 Lösung bei dieser Temperatur weiter gerührt.

Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10 Natronlauge ein pH-Wert von 9 eingestellt, und das gelöste veretherte Melaminharzvorkondensat wird nach Zugabe von 2,0  
25 kg Butanol in einen ersten Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzvorkondensats bei 80°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 79 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 7 Massen-% besitzt, eingeengt wird.

30

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einen zweiten Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeengt, die einen Feststoffanteil von 96 Massen-% und einen Gehalt an Butanol  
5 von 3,4 Massen-% besitzt.

Die sirupöse Schmelze wird in den Einzugstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 (Leistritz) mit Vakuumentgasung nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag, Temperaturprofil  
10 220°C/220°C/220°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/190°C/  
150°C, Extruderdrehzahl 150 min<sup>-1</sup>, dosiert. und nach einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 3,2 min werden flüchtige Anteile mit 100 mbar entgast und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

15 Das veretherte Melaminharzkondensat besitzt ein Molmassen-Gewichtsmittel (GPC) von 4200 und einen Anteil an Butoxygruppen von 3,8 Massen-%. An die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundene Hydroxymethylenaminogruppen  
20 und Triazinringe verknüpfende -NH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- Gruppen können im IR-Spektrum nicht nachgewiesen werden.

#### Beispiel 5

In einem 100 l Rührautoklav wird durch Eintragen von 12,0 kg Melamin in 42,6 kg Methanol bei 99°C eine Melamindispersion  
25 hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 6,1 in den Rührautoklav als Formaldehydkomponente eine Mischung aus 8,6 kg Formaldehyd und 8,6 kg Wasser, die auf 92°C vortemperierte ist; unter Druck dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 90°C und  
30 einer Reaktionszeit von 15 min umgesetzt.



Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10 Natronlauge ein pH-Wert von 9,0 eingestellt und das im Wasser-Methanol-Gemisch gelöste veretherte

- 5 Melaminharzvorkondensat wird nach Zugabe von 10 kg Butanol in einen ersten Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzvorkondensats bei 80°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 80 Massen-% und einen Gehalt an Butanol  
10 von 3,4 Massen-% besitzt, eingeeengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einer Mischstrecke mit 2,0 kg Bis(hydroxyethyl)terephthalat gemischt, in einen zweiten  
15 Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeeengt, die einen Feststoffanteil von 98,5 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 1.5 Massen-% besitzt.

- 20 Die sirupöse Schmelze wird in den Einzugsstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 (Leistritz) mit Vakuumentgasungszonen nach der Einzugszone und nach der Reaktionszone vor der Seitenstromdosiereinrichtung, Temperaturprofil  
25 220°C/220°C/220°C/240°C/240°C/240°C/240°C/240°C/190°C/150°C, Extruderdrehzahl von 150 min<sup>-1</sup>, dosiert, das Reaktionsgemisch mit 150 mbar entgast, und nach einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 3,2 min werden die flüchtigen Anteile mit 100 mbar entgas, über die  
30 Seitenstromdosiereinrichtung 4 Massen-% Na-Montmorillonit (Südchemie AG) sowie 6 Massen-%, jeweils bezogen auf eingesetztes Melamin, Polyamid D1466 (Ems-Chemie) in die

Schmelze dosiert, homogenisiert und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

## 5 Beispiel 6

Der modifizierte gefüllte Melaminharzether nach Beispiel 5 wird auf einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,07 mm fein vermahlen und zur Herstellung von Prepregs durch Bepulverung von Cellulosevliesen (120 g/m<sup>2</sup> Lenzing AG, Österreich) und  
10 nachfolgender Aufschmelzung des Pulvers im Infrarotstrahlerfeld bei ca. 160°C eingesetzt. Der Harzauftrag auf die hergestellten Cellulosevliesprepregs beträgt ca. 45 Massen-%.

Die Prepregs werden auf eine Größe von 30x20 cm  
15 zugeschnitten. Zur Herstellung eines Formteils mit gebogenen Kanten im Sinne eines U-Profils werden drei Prepregs und ein unbehandeltes Cellulosevlies als Oberseite übereinander in eine auf 160°C vorgeheizte Pressform (30x20cm) gelegt und die Presse langsam zugefahren, wobei sich die Prepregs auf Grund  
20 des noch nicht ausgehärteten Harzes leicht verformen lassen. Unter einem Druck von 150 bar wird die Temperatur auf 185°C erhöht und 12 min gepresst. Das fertige Werkstück wird entnommen, langsam abgekühlt und der durch austretendes Harz an der Tauchkante des Presswerkzeuges entstandene Grat  
25 abgeschliffen.

Aus dem Werkstück herausgefräste Probekörper besitzen im Biegeversuch ein E-Modul von 5.8 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 3,1% und eine Schlagzähigkeit von 11,8 kJ/m<sup>2</sup>.

Auch wenn in den Beispielen die erste Verfahrensstufe in diskontinuierlicher Weise erfolgte, so kann das erfindungsgemäße Verfahren auch in einer kontinuierlichen Anlage mit einem entsprechend kontinuierlich arbeitenden Reaktor betrieben werden.

Als Verdampfer können Fallfilmverdampfer, Rotationsverdampfer oder auch andere Verdampferbauarten eingesetzt werden.

10

Die Erfindung beschränkt sich in ihrer Ausführung nicht auf die vorstehend angegebenen bevorzugten Ausführungsbeispiele. Vielmehr ist eine Anzahl von Varianten denkbar, die von dem erfindungsgemäßen Direktsyntheseverfahren, der Verwendung von Melaminharzerzeugnissen und den Melaminharzerzeugnissen auch bei grundsätzlich anders gearteten Ausführungen Gebrauch machen.

20

## Patentansprüche

1. Direktsyntheseverfahren zur Herstellung von veretherten  
5 Melaminharzkondensaten mit mittleren Molmassen von 500 bis 50000,

dadurch gekennzeichnet, dass

- a) im ersten Reaktionsschritt ein verethertes  
Melaminharzvorkondensat in alkoholischer Lösung hergestellt  
10 wird,
- b) das veretherte Melaminharzvorkondensat in alkoholischer  
Lösung in mindestens einem Verdampfungsschritt  
aufkonzentriert wird, wobei dem Melaminharzvorkondensat vor,  
während und/oder nach dem Aufkonzentrieren  $C_4$  - $C_{18}$  -Alkohole,  
15 Diole vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der  
Basis von Erythrit zugesetzt werden,
- c) in einem zweiten Reaktionsschritt das aufkonzentrierte  
Melaminharzvorkondensat mit einem Mischer, insbesondere einem  
Knetter umgesetzt wird.

20

2. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1, dadurch  
gekennzeichnet, dass das veretherte Melaminharzkondensat  
nach dem zweiten Reaktionsschritt ausgetragen und granuliert  
wird.

25

3. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch  
gekennzeichnet, dass der Alkohol im ersten  
Reaktionsschritt Methanol ist.

30

4. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der  
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im

ersten Reaktionsschritt die Methylolierung des Melamins mit einer anschließender Veretherung stattfindet.

- 5 5. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Verfahrensschritt Formaldehyd als Formalinlösung in variabler Konzentration und / oder Paraformaldehyd verwendet wird.
- 10 6. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Methylolierung bei einem pH-Wert zwischen 7 und 9 und die Veretherung bei einem pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5 erfolgt.
- 15 7. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet dass im ersten Reaktionsschritt die Methylolierung und die Veretherung gleichzeitig erfolgen.
- 20 8. Direktsyntheseverfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Reaktionsschritt bei einem pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5 erfolgt.
- 25 9. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Reaktionsschritt in Gegenwart von sauren oder einer Mischung von sauren und basischen Ionenaustauschern erfolgt.
- 30 10. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Reaktionsschritt eine Reaktionstemperatur von 70 bis 160°C, insbesondere zwischen 95 und 100 °C eingestellt wird.
11. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Reaktionsschritt mit einem Molverhältnis

Melamin/Formaldehyd zwischen 1 : 2,0 und 1 : 4,0 durchgeführt wird.

12. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
5 das nach der Verdampfung erhaltene aufkonzentrierte Melaminharzvorkondensat eine Konzentration von 95 bis 99 Gew-% aufweist.

13. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
10 die Verdampfung der niedermolekularen Komponenten zweistufig erfolgt.

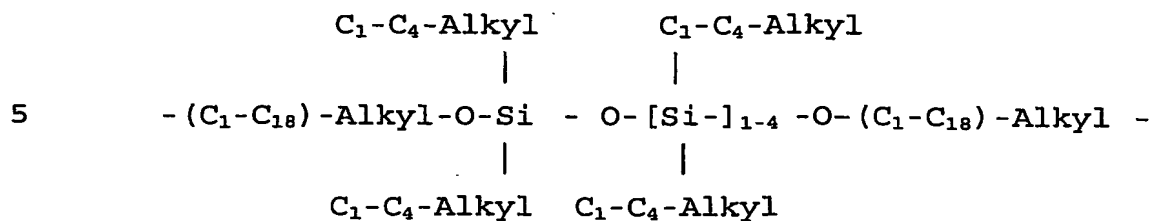
14. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
15 mindestens ein Diol vom Typ HO-R-OH mit Molmassen von 62 bis 20000 oder eine Mischung von mindestens zwei Diolen vom Typ HO-R-OH mit Molmassen von 62 bis 20000 eingesetzt werden, wobei der Substituent R eine der folgendem Strukturen aufweisen kann

20 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen,  
-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylen-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-,  
-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Arylen-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-,  
-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>-CHR)<sub>y</sub>-  
- [CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub> -,  
- [CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)]<sub>n</sub> -,  
25 - [-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-]<sub>n</sub> -,  
- [(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Arylen-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]<sub>n</sub> -,  
- [(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylen-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]<sub>n</sub> -,  
wobei n = 1 bis 200; x= 5 bis 15;

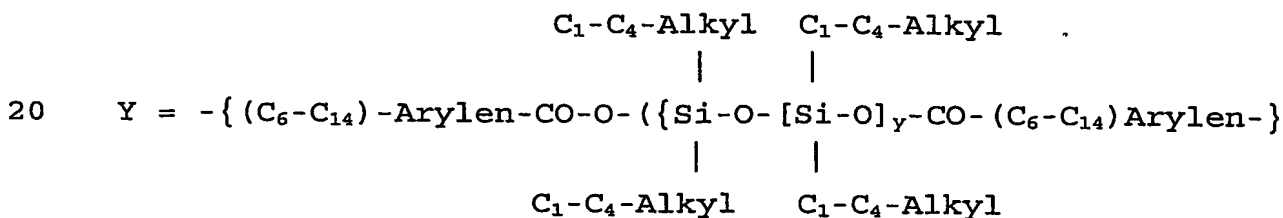
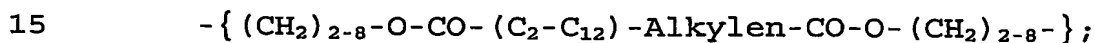
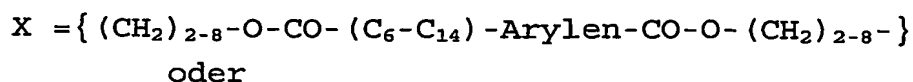
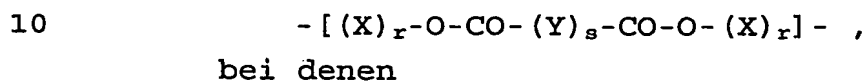
30

35

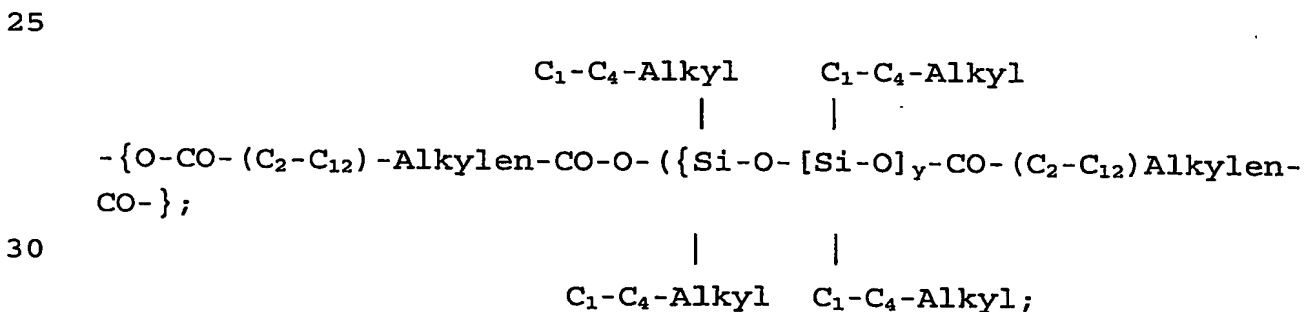
-Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



-Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs

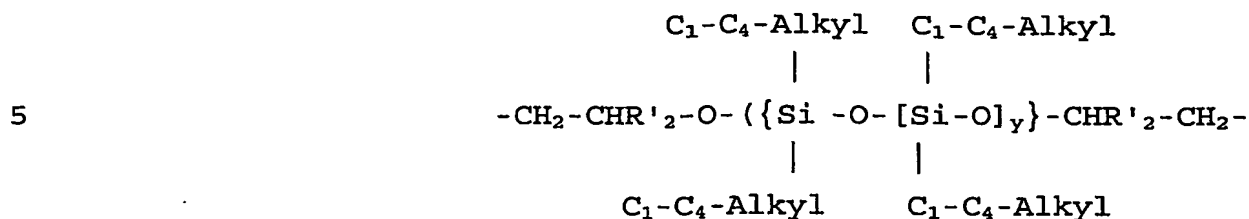


oder



wobei  $r = 1$  bis 70;  $s = 1$  bis 70 und  $y = 3$  bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei  $\text{R}'_2 = \text{H}$ ;  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  und  $y = 3$  bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di-( $\text{C}_2\text{-C}_4$ )alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und  $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ

-( $\text{C}_2\text{-C}_8$ )Alkylen-O-( $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ )-Arylen-O-( $\text{C}_2\text{-C}_8$ )-Alkylen-Sequenzen

bedeutet.

15. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die veretherten Melaminharzkondensate Mischungen mit mittleren Molmassen von 500 bis 2500 aus Tris(methoxymethylamino)triazin und dessen höhermolekularen Oligomeren sind.

16. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor und / oder während des Aufkonzentrierens, das heisst vor der ersten und / oder vor der zweiten Verdampferstufe und/oder nach dem Aufkonzentrieren, das heisst vor dem zweiten Reaktionsschritt dem Melaminharzvorkondensat in Alkoholen oder Wasser gelöste Säuren und/oder Säureanhydride zugegeben werden.



17. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der  
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
der Knetter als ein sich mindestens teilweise selbst  
reinigender, kontinuierlich arbeitender Extruder mit  
5 Vakuumentgasung ausgebildet ist.

18. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der  
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
als Knetter ein Doppelschneckenextruder mit Entgasungszonen  
verwendet wird.

10 19. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der  
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
im kontinuierlichen Knetter zusätzlich bis zu 75 Massen-%  
Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, weitere reaktive  
15 Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-  
Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere,  
Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder  
Polyurethane, sowie bis zu 2 Massen-%, jeweils bezogen auf  
die veretherten Melaminharzkondensate, Stabilisatoren, UV-  
20 Absorber und/oder Hilfsstoffe eingearbeitet werden.

20. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der  
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
der erste Reaktionsschritt in einem Rührkessel oder einem  
25 kontinuierlichen Reaktor ausgeführt wird.

21. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der  
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
das Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich durch  
30 geführt wird.

22. Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der  
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Melaminharzkondensate frei von an die Triazinringe des  
35 Melaminharzkondensats gebundenen Hydroxymethylenaminogruppen

und Triazinringe verknüpfenden -NH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- -Gruppen sind,

23. Verwendung von veretherten Melaminharzkondensaten, hergestellt nach einem Direktsyntheseverfahren gemäß
- 5 mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22 zur Schmelzeverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen und Schaumstoffen, oder zur
- 10 Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als Adhesiv, Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern.

24. Melaminharzerzeugnisse, hergestellt durch ein mit einem Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22 veretherten Melaminharzkondensat.
- 15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/14454

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G12/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/40564 A (BOERNER FRANK ; RAFLER GERALD (DE); BONATZ ECKHARD (DE); FRAUNHOFER) 23 May 2002 (2002-05-23)  claims 1-13; examples 1-4 -----	1-6, 9, 11, 17-21, 23, 24

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 2004

Date of mailing of the international search report

07/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

olde Scheper, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Annex on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/14454

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0240564	A	23-05-2002	DE 10056398 A1	29-05-2002
			AU 1601002 A	27-05-2002
			WO 0240564 A1	23-05-2002
			EP 1339767 A1	03-09-2003
			US 2004024131 A1	05-02-2004
<hr/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14454

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G12/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/40564 A (BOERNER FRANK ; RAFLER GERALD (DE); BONATZ ECKHARD (DE); FRAUNHOFER) 23. Mai 2002 (2002-05-23)  Ansprüche 1-13; Beispiele 1-4	1-6, 9, 11, 17-21, 23, 24



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

olde Scheper, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröff

: zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14454

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0240564 A	23-05-2002	DE 10056398 A1	29-05-2002
		AU 1601002 A	27-05-2002
		WO 0240564 A1	23-05-2002
		EP 1339767 A1	03-09-2003
		US 2004024131 A1	05-02-2004